

09/807425

PCT/JP 99/05765

08.12.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年10月20日

出 願 番 号

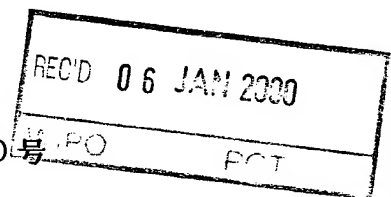
Application Number:

平成10年特許願第298620号

出 願 人

Applicant (s):

旭硝子株式会社



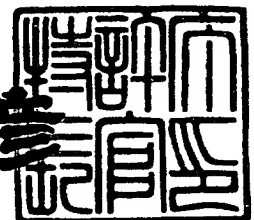
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3079220

【書類名】 特許願

【整理番号】 980650

【提出日】 平成10年10月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/13
G02F 1/139
G02F 1/1335

【発明の名称】 液晶光学素子及びその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 新山 聡

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 田原 慎哉

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090918

【弁理士】

【氏名又は名称】 泉名 謙治

【電話番号】 03-3218-5647

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009830

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】液晶光学素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

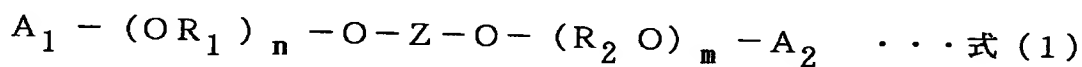
【請求項 1】

少なくとも一方が透明な一对の電極付き基板間に液晶と未硬化の硬化性化合物との混合物を挟持し、前記硬化性化合物を硬化させて液晶／硬化物複合体層を形成する液晶光学素子の製造方法において、前記硬化性化合物が、分子量が2倍以上異なる2種の硬化性化合物を含有することを特徴とする液晶光学素子の製造方法。

【請求項 2】

前記硬化性化合物が式(1)の化合物を含有することを特徴とする液晶光学素子の製造方法。

【化 1】



A_1 、 A_2 ：それぞれ独立にアクリロイル基、メタクリロイル基、グリシジル基、アリル基

R_1 、 R_2 ：それぞれ独立に炭素数2～6のアルキレン基

Z ：2価のメソゲン構造部

n 、 m ：それぞれ独立に1～10の整数

【請求項 3】

前記硬化性化合物に、分子内にメソゲン構造部を含む硬化性化合物と、メソゲン構造部を含まない硬化性化合物をともに含有する請求項1または2に記載の液晶光学素子の製造方法。

【請求項 4】

前記2種の硬化性化合物が、互いに結合可能な硬化部位を有する請求項1、2または3に記載の液晶光学素子の製造方法。

【請求項 5】

分子量1000以上の硬化性化合物を含有する請求項1、2、3または4に記載の液晶光学素子の製造方法。

【請求項 6】

前記混合物が微量の硬化触媒を含有する請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の液晶光学素子の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造した液晶光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電界の印加／非印加により、素子の透過、散乱、反射状態を制御し、調光素子や表示素子、光学シャッター等に利用可能な液晶光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶と透明な高分子とを複合して、高分子と液晶、または液晶内部（微小領域間）の屈折率差を生じせしめた透過－散乱型の光学素子が提案された。液晶／高分子複合体素子、液晶／樹脂複合体素子あるいは分散型液晶素子などと呼ばれている。この素子は原理的に偏光板を必要としないので、光の吸収損失が少なく、かつ高い散乱性能が得られ、素子全体における光の利用効率が高いことが大きな利点となっている。

【0003】

この特性を生かして、調光ガラス、光シャッター、レーザー装置及び表示装置などに用いられている。電圧非印加で散乱状態、電圧印加で透明状態のものが商用化された。

【0004】

さらに、従来例 1（USP 5188760）では、液晶と重合性の液晶を用いた素子が開示された。この従来例 1 は、電圧非印加時において素子内の液晶と重合された液晶とが同じ配向方向を有しているので、素子をどの方向から見ても透明状態を呈する。そして、電圧印加時には、素子内の液晶の配向が電界によって制御され、液晶分子の配列方向が微小領域においてさまざまに変化することにより、素子は散乱状態を呈する。

【0005】

また、カイラル剤を添加して初期配向にヘリカル構造を設けることで、コントラスト比が向上することが開示された。この素子は、「異方性ゲル」または「液晶ゲル」と呼ばれている。この従来例1ではアクリロイル基を末端に持つメソゲンモノマーが使用された。

【0006】

また、従来例2（国際特許公開WO92/19695）にも同様の構成を持つ素子が開示された。従来例1と同様の動作モードであって、カイラルネマチック液晶中に微量の高分子を分散させ、電圧非印加時に透明状態、電圧印加時に散乱状態を得る。この素子はP S C T（ポリマー・スタビライズド・コレステリック・テクスチャー）と呼ばれている。この従来例2にもアクリロイル基を末端に持つメソゲンモノマーが開示された。

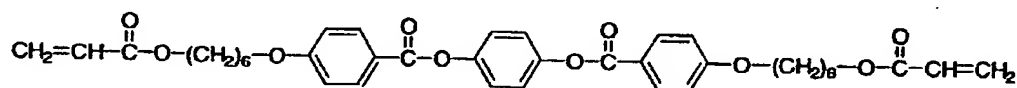
【0007】

【発明が解決しようとする課題】

未硬化の硬化性化合物の構造として、従来例1では、式(2)の化合物が、また、従来例2では式(3)の化合物が例示された。

【0008】

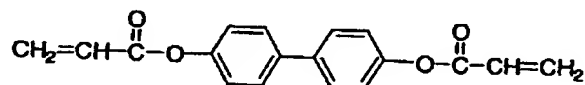
【化2】



式(2)

【0009】

【化3】



式(3)

【0010】

しかしながらこれらの化合物を単独で用いて形成した硬化物は分子構造に起因した特性を有していた。すなわち、結晶性の高いメソゲン構造部を含むこと、かつ、分子内の硬化部位（この場合アクリロイル基）間の距離が短いことから、架橋点間分子量が小さくなり、得られた硬化物が硬く脆くなる。また、そのために、硬化途中において未硬化部位の運動性が著しく損なわれるため、十分な硬化のためにはかなり長時間の硬化時間が必要になる、といった問題点があった。

【0011】

また、前記混合物中の硬化性化合物を硬化させて得られる液晶光学素子の特性は、その液晶／硬化物複合体層の構造に大きく依存する。そして、その構造は用いる未硬化の硬化性化合物の分子構造に大きな影響を受ける。

一般にビフェニル構造などのメソゲン構造部を含む硬化性化合物は、両端の硬化部位が結合し、硬化した後の弾性率は大きく、かつ、得られる高分子のガラス転移温度も高いことが報告されている。

【0012】

一方このことは、硬化途中の硬化性化合物の分子運動や自由体積に制限を与えるものであり、硬化過程の後期においては、硬化部位の反応性が抑制される可能性があり、硬化反応が充分行われず、または、非常に長時間の硬化時間が必要となるといった問題点が生ずる。

【0013】

また、液晶／硬化物複合体層の硬化物である樹脂の物性が液晶光学素子の電気光学特性に関与することがわかった。樹脂の弾性率が高すぎたり、また脆いと、必要な駆動電圧が大きくなり、比較的低い駆動電圧レンジでは、電圧印加／非印加での透過率変化や反射率変化において、十分なコントラスト比が得られないことがあった。

【0014】

本発明の課題は、上記の問題を解決するものであり、例えば短かい硬化時間で製造でき、かつ、低い駆動電圧でも高コントラスト比の液晶光学素子を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

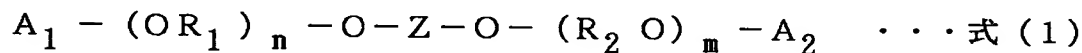
すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明な一对の電極付き基板間に液晶と未硬化の硬化性化合物との混合物を挟持し、前記硬化性化合物を硬化させて液晶／硬化物複合体層を形成する液晶光学素子の製造方法において、前記硬化性化合物が、分子量が2倍以上異なる2種の硬化性化合物を含有することを特徴とする液晶光学素子の製造方法を提供する。

【0016】

また、上記の製造方法において、前記硬化性化合物が式(1)の化合物を含有する液晶光学素子の製造方法を提供する。また、上記の製造方法において、分子量の異なる3種以上の化合物を用いることができ、そのなかで少なくとも2種の化合物が上記の条件を満足すればよい。

【0017】

【化4】



【0018】

A_1 、 A_2 ：それぞれ独立にアクリロイル基、メタクリロイル基、グリシジル基、アリル基

R_1 、 R_2 ：それぞれ独立に炭素数2～6のアルキレン基

Z：2価のメソゲン構造部

n、m：それぞれ独立に1～10の整数

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明においては、未硬化の硬化性化合物が、分子量が2倍以上異なる2種の硬化性化合物を含有せしめることで、硬化過程及び硬化後の樹脂の架橋点間分子量を変化させることができる。もしくは、樹脂の結晶性を制御することができる。これらのことにより硬化過程の硬化性を向上させ、さらに、硬化後の樹脂の弾性率を調節できるため、低い駆動電圧でも高いコントラストを発現できる液晶光学素子が得られることを見出した。

【0020】

さらに、未硬化の硬化性化合物が式(1)の硬化性化合物を含有する場合には、未硬化時の液晶との相溶性を改善できる。また、メソゲン構造部と硬化部位との間に分子運動性の高いオキシアルキレン構造を導入することで、硬化過程における硬化部位の分子運動性を向上させて、短時間の硬化反応においても、電界印加/非印加時の状態が安定で信頼性が高く、かつコントラストも高い液晶光学素子が得られることを見出した。

【0021】

式(1)の硬化部位(A_1 、 A_2)としては、一般に硬化触媒と共に光硬化、熱硬化可能な上記の官能基であればいずれでもよいが、なかでも、硬化時の温度を制御できることから光硬化に適するアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

【0022】

式(1)のオキシアルキレン部の R_1 及び R_2 の炭素数については、その運動性から2~6が好ましく、さらに炭素数2のエチレン基及び炭素数3のプロピレン基が好ましい。

【0023】

式(1)のメソゲン構造部(Z)としては、1,4-フェニレン基が2個以上連結した2価のポリフェニレンが好ましい。また、このポリフェニレン基中の一部の1,4-フェニレン基が1,4-シクロヘキシレン基で置換された2価の有機基であってもよい。

【0024】

これらポリフェニレン基や2価の有機基の水素原子の一部または全部は炭素数1~2のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基などの置換基に置換されていてもよい。好ましいZは、1,4-フェニレン基が2個連結したビフェニレン基(以下、4,4'-ビフェニレン基という。)、3個連結したターフェニレン基、及びこれらの水素原子の1~4個が炭素数1~2のアルキル基、フッ素原子、塩素原子もしくはカルボキシル基に置換された2価の有機基である。最も、好ましいZは置換基を有しない4,4'-ビフェニレン

基である。

【0025】

式(1)の n 、 m はあまり大きいと液晶との相溶性が低下するため、それぞれ独立に1~10であり、硬化後の素子特性を考慮すると1~4がさらに好ましい。

【0026】

未硬化時の液晶との相溶性と、硬化後の樹脂の弾性率を調節するためには、未硬化の硬化性化合物が、分子内にメソゲン構造部を含む硬化性化合物と含まない硬化性化合物とを、ともに含有することが好ましい。これは、メソゲン構造部が、未硬化時の液晶との相溶性を向上させる一方で、硬化後の樹脂の弾性率を必要以上に大きくしてしまうためである。

【0027】

含有する2種の未硬化の硬化性化合物は、お互いに結合可能である方が、硬化して形成される樹脂内で、樹脂同士で相分離して、透過時または反射時のヘイズを上昇させることがなく好ましい。

【0028】

架橋点間分子量を大きくして硬化時の硬化性を向上させ、硬化後の樹脂の弾性率を低下させるためには、未硬化の硬化性化合物として比較的分子量大きい硬化性化合物を用いることが好ましい。具体的には分子量1000以上の硬化性化合物が好ましい。

【0029】

液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物が硬化触媒を含有していてもよく、光硬化の場合、ベンゾインエーテル系、アセトフェノン系、フォスフィンオキサイド系などの一般に光硬化樹脂に用いられる光重合開始剤を使用できる。熱硬化の場合は、硬化部位の種類に応じて、パーオキサイド系、チオール系、アミン系、酸無水物系などの硬化触媒を使用でき、また、必要に応じてアミン類などの硬化助剤も使用できる。

【0030】

硬化触媒の含有量は、含有する未硬化の硬化性化合物の20wt%以下が好ま

しく、硬化後の硬化物の高い分子量や高い比抵抗が要求される場合、1~10 wt %がさらに好ましい。

【0031】

また、電界印加/非印加時の素子のコントラストを向上させるために、液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物にカイラル剤を添加することもでき、それにより誘起されるヘリカルピッチは、小さすぎると駆動電圧が上昇し、大きすぎると充分なコントラストが得られないため、5 μm 以上、かつ、電極間隙の2倍以下であることが好ましい。

【0032】

一方、液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物は、混合後均質な溶液であることが好ましい。液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物は、電極付き基板に狭持されるとき、液晶相を示していてもよい。液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物は、硬化されるとき、液晶相を示していてもよい。

【0033】

液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物を狭持する電極付き基板の電極表面を直接研磨したり、樹脂の薄膜を設けそれをラビングするなどして、電極表面に液晶を配向させる機能を付与することもでき、それにより、液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物を狭持する際のむらを低減させることもできる。

また、一对の配向処理済み基板の配向方向の組み合わせとしては、平行、直交、いずれでもよく、混合物狭持時のむらが最小となるよう角度を設定すればよい。

【0034】

電極間隙は、スペーサー等で保持することができ、4~50 μm が好ましく、さらには5~30 μm が好ましい。電極間隙は小さすぎるとコントラスト比が低下し、大きすぎると駆動電圧が上昇する。

電極を支持する基板は、ガラス基板でも樹脂基板でもよく、またガラス基板と樹脂基板との組み合わせでもよい。また、片方がアルミニウムや誘電体多層膜の反射電極であってもよい。

【0035】

フィルム基板の場合、連続で供給される電極付き基板を2本のゴムロール等で挟み、その間に、スペーサーを含有分散させた液晶と未硬化の硬化性化合物との混合物を供給し、挟み込み、その後連続で硬化させることができ生産性が高い。

【0036】

ガラス基板の場合、電極面内に微量のスペーサーを散布し、対向させた基板の4辺をエポキシ樹脂等のシール剤で封止セルとし、2カ所以上の設けたシールの切り欠きの一方を液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物に浸し、他方より吸引することでセル内に混合物を満たし、硬化させ液晶光学素子を得ることができる。また、通常の真空注入法を用いることもできる。以下、実施例について説明を行う。

【0037】

【発明の実施の形態】

【0038】

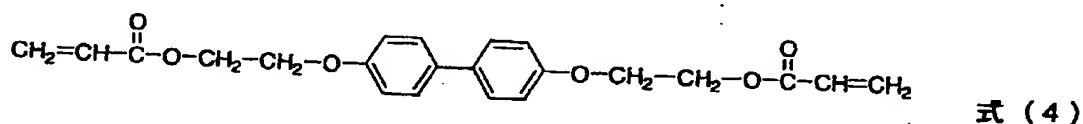
【実施例】

（実施例1）

シアノ系ネマティック液晶（メルク社製 BL-009）94.6部、カイラル剤（メルク社製 S-811とメルク社製 C15の重量比1:1の混合物）2.4部、分子量382である式（4）の硬化性化合物2.5部、分子量1500以上であるウレタンアクリレートオリゴマー（UCB社製 EB-270）0.5部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.09部の混合物（混合物A）を調製した。

【0039】

【化5】



【0040】

この混合物Aを、透明電極上に形成したポリイミド薄膜を一方向にラビングし

た一对の基板をラビング方向が直交するように対向させ、微量の直径 $13\ \mu\text{m}$ の樹脂ビーズを介して、四辺に幅約 $1\ \text{mm}$ で印刷したエポキシ樹脂により張り合わせて作製した液晶セルに注入した。

【0041】

この液晶セルを 25°C に保持した状態で、主波長が約 $365\ \text{nm}$ の HgXe ランプにより、上側より $3\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、下側より同じく約 $3\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 10 分間照射し、液晶光学素子を得た。

【0042】

この液晶光学素子に矩形波 $50\ \text{Hz}$ 、 $20\ \text{V rms}$ の電圧を 10 分印加後電圧を除去する操作を 10 回繰り返した。その後、 $530\ \text{nm}$ を中心波長とした半値幅約 $20\ \text{nm}$ の測定光源を用いた透過率測定系（光学系の F 値 11.5 ）で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で 83% 、この値を $20\ \text{V rms}$ 印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は 31 であった。

【0043】

（比較例 1）

未硬化の硬化性化合物として式（4）の化合物のみを用いた以外は実施例 1 と同様にして液晶光学素子を得た。この液晶光学素子に実施例 1 と同様に電圧を印加後、同じ測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で 83% 、この値を $20\ \text{V rms}$ 印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は 11 であった。

【0044】

（実施例 2）

実施例 1 で調製した混合物 A を実施例 1 と同じ液晶セルに注入し、 25°C に保持した状態で、実施例 1 と同様にして紫外線を 3 分間照射し、液晶光学素子を得た。

【0045】

この液晶光学素子に矩形波 $50\ \text{Hz}$ 、 $20\ \text{V rms}$ の電圧を 10 分印加後、電圧を除去する操作を 10 回繰り返した。その後、 $530\ \text{nm}$ を中心波長とした半値幅約 $20\ \text{nm}$ の測定光源を用いた透過率測定系（光学系の F 値 11.5 ）で透

過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で79%、この値を20Vrms印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は43であった。

【0046】

(比較例2)

未硬化の硬化性化合物として式(2)の化合物のみを用いた以外は実施例2と同様にして液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に実施例2と同様に電圧を印加後、同じ測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で81%、この値を20Vrms印加した時の透過率で割ったコントラスト比の値は12であった。

【0047】

【発明の効果】

本発明の液晶光学素子は、用いる硬化性化合物の硬化性が高いため、電界の印加/非印加時の透過率や反射率におけるコントラストが高い液晶光学素子を短い硬化時間で作製することができるので生産性が高い。

【0048】

また、硬化した樹脂の架橋点間分子量や弾性率を制御できるために、低い駆動電圧でも高コントラスト比を示す液晶光学素子を得られ、駆動電圧に制限のある調光ガラスやディスプレイ、光シャッター等に好適である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】低電圧駆動可能で高コントラスト比の液晶光学素子を得る。

【解決手段】少なくとも一方が透明な一对の電極付き基板間に液晶と未硬化の硬化性化合物との混合物を挟持し、前記硬化性化合物を硬化させて液晶／硬化物複合体層を形成する液晶光学素子の製造方法において、前記硬化性化合物が、分子量が2倍以上異なる2種の硬化性化合物を含有する。

【選択図】なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090918

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 旭硝子株式
会社内

【氏名又は名称】 泉名 謙治

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名 旭硝子株式会社

